

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-227961

(43)Date of publication of application : 11.09.1990

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 01-046620

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 01.03.1989

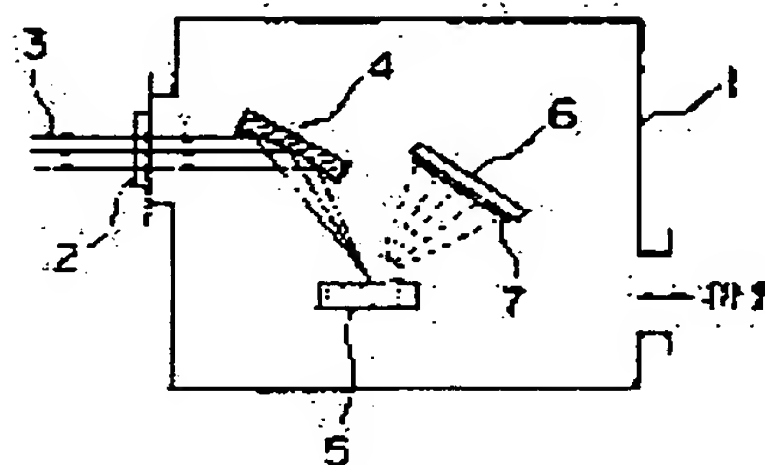
(72)Inventor : NAKAGAWA HIROTAKA
KOSUGE SHIGECHIKA

(54) FORMING METHOD FOR SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve film thickness, film forming speed, and the denseness of a film by forming a solid electrolyte comprising a YSZ film on the surface of a fuel electrode by a laser PVD method.

CONSTITUTION: A solid electrolyte comprising a YSZ thin film is formed on the surface of a fuel electrode 6 by a laser PVD method. By using the laser PVD method, high power laser beams are irradiated on a YSZ vapor deposition mother material of a target 5 to heat and vaporize, and the dense YSZ thin film is deposited on the base material of the fuel electrode 6. The film thickness is made thin, and 10-100 times faster film forming speed than that of an EVD method or a sintering method can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-227961

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 M 8/02
8/12

識別記号

E

庁内整理番号

7623-5H
7623-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)9月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 固体電解質の形成方法

⑯ 特 願 平1-46620

⑰ 出 願 平1(1989)3月1日

⑱ 発 明 者 中 川 大 隆 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

⑲ 発 明 者 小 菅 茂 義 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

⑳ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 固体電解質型燃料電池の燃料極の表面にレーザPVD法を用いてYSZの薄膜からなる固体電解質を形成することを特徴とする固体電解質の形成方法。

(2) 前記燃料極にYSZを含むNi多孔質焼結体を用いたことを特徴とする請求項1記載の固体電解質の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、燃料ガス(例えば、水素ガス)と酸素ガスとの反応により電気を発生させる固体電解質型燃料電池における固体電解質の形成方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、高温固体電解質型燃料電池においては、その固体電解質に主にイットリア安定化ジルコニ

ア(以下、YSZと記す。)が用いられている。そして、固体電解質はできるだけ薄くてかつガスのリークのない緻密な膜製造が望ましいとされ、このような薄膜を多孔質焼結体等からなる燃料極の表面に被覆形成している。

固体電解質の薄膜を形成する方法として、例えば特開昭63-450号公報に掲げるようなものがあり、焼結法、EVD法、プラズマ溶射等の溶射法が知られている。しかし、焼結法は、緻密な薄膜を形成することが至難であり、EVD法は成膜速度がきわめて遅いという問題がある。また、プラズマ溶射法は成膜速度の点ではEVD法等に比べてはるかに速いが、緻密性の面から膜厚をあまり薄くすることができず100μm位が限度とされている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上述したように、従来の固体電解質の形成方法は、膜厚、成膜速度、及び膜の緻密性の点でなお多くの課題を包含しているものである。

そこで、本発明は上記課題を解決したきわめて

有効な固体電解質の形成方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明に係る固体電解質の形成方法は、燃料極の表面にレーザPVD法を用いて固体電解質のYSZ薄膜を形成するものである。

この場合において、上記燃料極を固体電解質と同じYSZを含むNi多孔質焼結体とすることが適当である。

【作用】

レーザPVD法を用いると、大出力のレーザ光をターゲットのYSZ蒸着母材に集光・照射してこれを加熱・蒸発させ燃料極の基体に蒸着させるものであるから、燃料極の表面にきわめて緻密性の高いYSZの薄膜を形成することができる。その膜厚は10～30μmにも薄くすることができ、緻密性は従来のEVD法による場合と何ら遜色はない。また、成膜速度の面でもプラズマ溶射法に比べると多少劣るが、EVD法や焼結法に対して

熱されYSZを蒸発させるため、このYSZの蒸気が対向配置された燃料極の基板6の表面に蒸着し所望の薄膜の固体電解質7を形成することになる。

固体電解質7の成膜速度は200μm/min位であり、従来のEVD法に対し10～100倍である。また、膜厚は10～30μmまで薄くすることができ、かつ膜の緻密性を保持することができる。

第2図はこのようにしてつくられた固体電解質7を持つ高温固体電解質型燃料電池の構成例を示す断面図である。

この実施例においては、燃料極6はYSZを含むNi多孔質焼結体（板厚：0.2～2mm）から成っている。これは、燃料電池が1000℃という高温で発電するものであるため、燃料極6がNi多孔質焼結体の場合にはNi粒子の焼結が進み、目づまりを起してガスの透過性が低下してくる。そこで、これを防止するために固体電解質7と同じYSZを含有させ、Ni粒子の焼結の進行を抑

は10～100倍の成膜速度が得られることを確認している。

【実施例】

以下、本発明の一実施例を図により説明する。第1図は本発明におけるレーザPVD法の実施装置の概略構成図である。図において、1は真空チャンバ、2はレーザ光3の入射窓、4はレーザ光3を集光してターゲット5に照射するための凹レンズ、6は蒸着の対象である基板であり、この場合、基板6は燃料極を構成するためNi多孔質焼結体等からつくられている。また、上記ターゲット5にはYSZの焼結体等が用いられる。7は基板6の表面に蒸着されたYSZ薄膜で、これが固体電解質となるものである。

炭酸ガスレーザ、YAGパルスレーザ等により大出力のレーザ光3を入射窓2を通して真空チャンバ1（真空度は普通 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr位である。）内に入射させ、凹レンズ4により集光してYSZの焼結体等からなるターゲット5に照射する。この照射によって、ターゲット5の表面が加

えるためである。また、YSZの含有により燃料極6と固体電解質7間の熱膨張差が小さくなり、固体電解質7の剥離を防止する役目も果たし、このため燃料電池の長寿命化が図れる。

なお、YSZの含有量は10～75vol.%である。

第2図において、8は上記固体電解質7の表面にフレイム溶射でLa(Sr)MnO₃等の酸化物膜を形成して構成した空気極であり、その膜厚は200μm程度である。

このように構成された固体電解質型燃料電池において、空気極8に空気(O₂)を流し、燃料極6に燃料ガス(H₂またはCO)を流すと、空気極8側において、 $O_2 + 4e \rightarrow 2O^{--}$ の反応が生じ、燃料極6側において、 $2O^{--} \rightarrow O_2 + 4e$ の反応が生ずる。

上記反応により発生した電子(e⁻)は燃料極6から空気極8に向けて移動し、プラス極である空気極8と、マイナス極である燃料極6との間に起電力が発生し電気が流れる。このとき、同時に

発生した水 (H_2O) は系外に排出される。

第3図は上記固体電解質型燃料電池において、空気極8に空気を流し、燃料極6に H_2 ガスを流して測定した特性線図である。この特性線図は、横軸に負荷電流値 (mA/cm^2) をとり、縦軸に起電力 (V) 及び電流値 (A) をとって表したものである。

第3図からわかるように、 $1000^\circ C$ の温度で、その時の起電力は負荷電流値 $200 mA/cm^2$ で $0.8 V$ が得られた。

また、上記特性は、数千時間程度の発電においても変化がみられない。この結果、固体電解質膜7の緻密性が保たれていることがわかる。

〔発明の効果〕

以上のように本発明によれば、レーザ PVD 法により燃料極の表面に YSZ からなる固体電解質膜を形成することとしたので、成膜速度が大きく、かつ高緻密性で極薄の膜とすることができるという効果がある。

また、燃料極に YSZ を含む Ni 多孔質焼結体

を用いれば、燃料極の目づまりを防止でき、ガスの透過性を確保することができるため、長寿命の燃料電池が得られる。

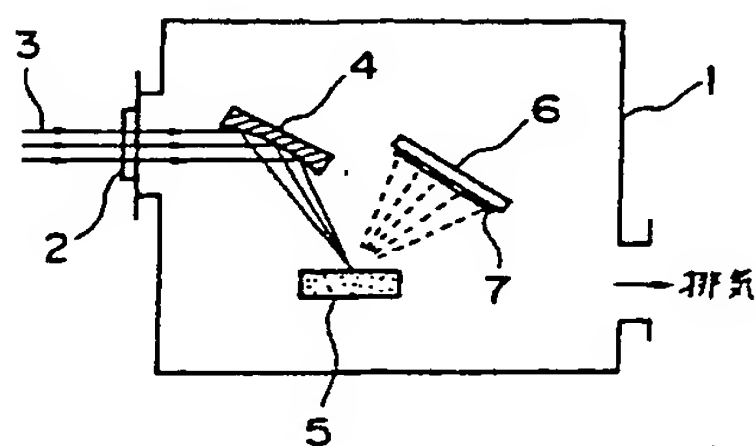
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明におけるレーザ PVD 法の実施装置の概略構成図、第2図は本発明により得られた固体電解質型燃料電池の断面図、第3図はその燃料電池の特性線図である。

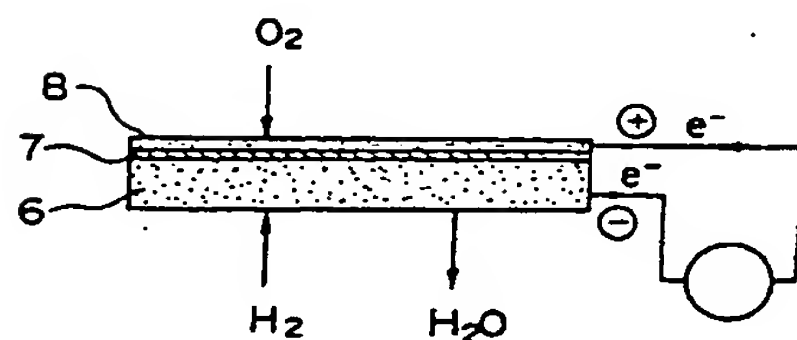
- 6 … 燃料極
- 7 … 固体電解質
- 8 … 空気極

代理人 弁理士 佐々木 宗 治

第 1 図



第 2 図



- 6: 燃料極
- 7: 固体電解質
- 8: 空気極

第 3 図

